

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 05-293384

(43) Date of publication of application : 09.11.1993

51) Int Cl

B01J 35/04  
B01D 53/36  
B01J 23/46  
B01J 23/56  
F01N 3/20  
F01N 3/22  
F01N 3/28

(21) Application number : 04-095245

(71) Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD  
NGK INSULATORS LTD

(22) Date of filing : 15.04.1992

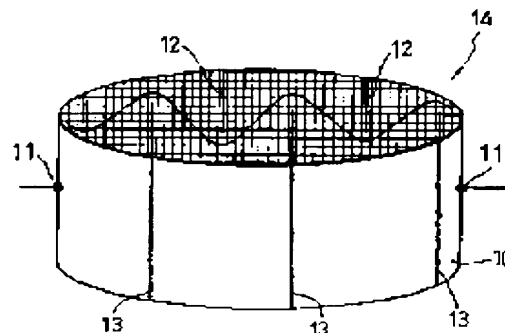
(72) Inventor : TAKAHATA TOSHIO  
EBARA HIDEJI  
YAMANASHI AYANORI  
SHIBATA KATSUHIRO  
ABE FUMIO  
KONDO TOMOHARU  
SUZUKI JUNICHI  
NODA NAOMI

## (54) CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS AND METHOD THEREFOR

### (57) Abstract:

PURPOSE: To purify exhaust gas with high efficiency by introducing secondary air at the start of an engine when a large amt. of HC is generated by providing a first catalyst bed contg. at least one bed having a ternary performance on a monolithic carrier and a second catalyst bed capable of removing hydrocarbons on the surface of the first catalyst bed.

CONSTITUTION: A first catalyst bed consisting of at least one bed having a ternary performance is provided on a monolithic carrier 14 and a second catalyst bed capable of removing hydrocarbons on the surface of the first catalyst bed. At least Rh is incorporated into the first catalyst bed as a catalytically active component, and Pt or Pd is incorporated into the second catalyst bed. As a result, the second catalyst bed as the outer bed capable of removing hydrocarbons acts as the catalyst at the start of an engine when a large amt. of hydrocarbons is generated, and secondary air is introduced from the front side of the catalyst to obtain a lean side air-to-fuel ratio. Meanwhile, the first catalyst bed having a ternary performance acts as the catalyst in the stationary operation after the gas is warmed, and a ternary performance is appropriately exhibited.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

## 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-293384

(43) 公開日 平成5年(1993)11月9日

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	管内整理番号	F 1	技術表示箇所
B 0 1 J	35 04	3 0 1 L 7821-4 G		
B 0 1 D	53 36	1 0 4 A 9042-4 D		
B 0 1 J	23 46	3 1 1 A 8017-4 G		
	23 56	3 0 1 A 8017-4 G		
F 0 1 N	3/20	K		

審査請求 未請求 請求項の数 13

(全8頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-95245

(22) 出願日 平成4年(1992)4月15日

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 高畑 敏夫

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72) 発明者 江原 秀治

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡邉 一平

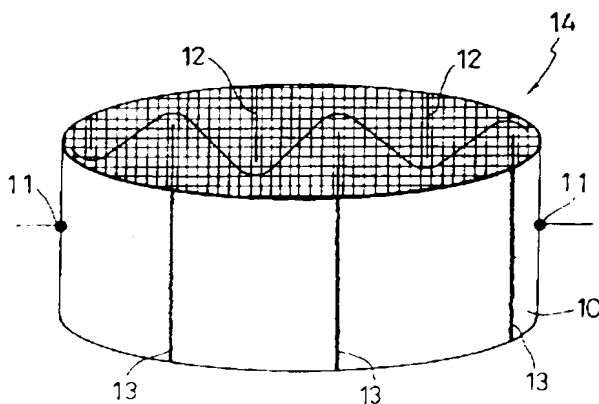
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法

(57) 【要約】

【構成】 モノリス担体 14 上に、三元性能を有する少なくとも1層からなる第1触媒層と、該第1触媒層の表面に炭化水素浄化能を有する第2触媒層を設けてなる排ガス浄化用触媒。

【効果】 H<sub>2</sub>Cが多量に発生するエンジン始動時には、二次空気を導入して燃料リッチ側にするによりH<sub>2</sub>Cを高効率で浄化でき、また、この時発生する反応熱によって暖気特性を向上させることができる。更に、暖気後の定常運転時においても、好適に三元性能を発現する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 モノリス担体上に三元性能を有する少なくとも一層からなる第1触媒層と、該第1触媒層の表面に炭化水素浄化能を有する第2触媒層を設けてなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 触媒活性成分として、第1触媒層に、少なくともRhが含まれ、かつ、第2触媒層に、少なくともPtかPdの一方が含まれている請求項1記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 第2触媒層が、アルミナ及び/又はゼオライトを主成分とする基体と希土類酸化物からなる請求項1又は2記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 第1触媒層が、アルミナ及び/又はジルコニアを主成分とする基体と必要に応じて希土類酸化物からなる請求項1ないし3のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項5】 第1触媒層の最外層が、Rhを含むNO<sub>x</sub>還元能を有する触媒層からなる請求項1ないし4のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項6】 モノリス担体が耐熱性無機質からなり、ハニカム構造を有する請求項1ないし5のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項7】 モノリス担体がハニカム構造からなり、少なくとも一個の電極を有し、通電により発熱する請求項1～5記載のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項8】 ハニカム構造からなるモノリス担体の電極間に抵抗調節機構を設けた請求項7記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項9】 モノリス担体上に三元性能を有する少なくとも一層からなる第1触媒層と、該第1触媒層の表面に炭化水素浄化能を有する第2触媒層を設けてなる排ガス浄化用触媒の前方より、エンジン始動時排ガスに二次空気を導入することを特徴とする排ガス浄化方法。

【請求項10】 エンジン始動時に二次空気を導入することにより、排ガスをリーン側にする請求項9記載の排ガス浄化方法。

【請求項11】 モノリス担体が耐熱性無機質からなり、ハニカム構造を有する請求項9又は10記載の排ガス浄化方法。

【請求項12】 モノリス担体がハニカム構造からなり、少なくとも一個の電極を有し、エンジン始動時に二次空気を導入するとともに通電により発熱する請求項9又は10記載の排ガス浄化方法。

【請求項13】 ハニカム構造からなるモノリス担体の電極間に抵抗調節機構を設けた請求項12記載の排ガス浄化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法、特に自動車用内燃機関に好適に用いる

ことができる排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法に関する。更に詳しくは、エンジン始動時（コールドスタート時）に多量に発生する炭化水素（HC）を二次空気とともに好適に浄化でき、また暖機後、安定かつ長期間にわたって高効率でHC、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）を浄化できる排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 排ガス規制強化とともに、エンジンマニホールド近傍へ触媒を配設し、触媒の暖機特性を向上させたり、通電発熱型ヒーターを用いて急峻に昇温させてヒーターの触媒又は後方側の例えばメイン触媒を加熱させ、エンジン始動時に多量発生するHCを浄化する技術が注目されている。更に、燃料がリッチになるエンジン始動時に、触媒の暖機性を向上させる技術に加え、二次空気を導入し、排ガスを空気過剰率λ＝1である理論空燃比（ストイキオ）付近から燃料リーン側の雰囲気にして浄化する技術も提案されている。

【0003】 このような排ガス浄化技術に用いられる触媒として、例えば特公平3-38892号公報には、触媒担体上に、白金（Pt）及びロジウム（Rh）のうち少なくとも一種の触媒成分を含有する触媒層と、該触媒層上に設けられ、酸素貯蔵能付与剤として作用する酸化セリウム（CeO<sub>2</sub>）50～95%と微量のハフニウム（Hf）を含有するアルミナの被覆層とを備えた三元触媒が開示されている。

【0004】 また、通電発熱型ヒーターに担持された触媒として、実開昭63-67609号公報、特表平3-500911号公報、特開平3-72953号公報記載の排ガス浄化用触媒がある。更に、コールドスタート時にストイキオ付近からリッチ側において、特に炭化水素の浄化活性の高い三元触媒が特開平2-56247号公報に開示されている。これは、担体上にゼオライトを主成分とする第1触媒層と、その上にPt、Pd、Rh等の貴金属をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のコート層に担持した酸化還元能を備えた第2触媒層を設けてなる排ガス浄化用触媒である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特公平3-38892号公報記載の三元触媒は、酸素貯蔵能を向上させ、理論空燃比（ストイキオ）近傍で有効に作用させることを目的として考案された触媒であってリーン側の性能やコールドスタート時の性能について考案されたものではない。また被覆層の厚さが20～400nmと小さく、NO<sub>x</sub>の還元除去に最も有効なRhを含む触媒層へのガスの拡散の障害となるため、三元触媒としても完成されたものではなかった。

【0006】 また、実開昭63-67609号公報、特表平3-500911号公報、特開平3-72953号公報等に表示された通電発熱型ヒーターに担持された触媒

は、いずれも例を以て貴金属等の触媒成分が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の耐熱性金属酸化物に担持されたいわゆる従来の三元触媒に代するものであり、通電発熱型に好適な組成、構造を何ら開示していない。更に、特開平2-56247号公報に開示されている触媒は、 $\text{H}_2\text{O}$ を酸化によって最も効率的に浄化できるリーン側で作用するものではなく、浄化が不十分なものであった。

【0007】本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、 $\text{H}_2\text{O}$ を効率的に除去できるリーン側での浄化作用に優れ、通電発熱型ヒータに担持された触媒としても好適な組成、構造を有する排ガス浄化用触媒、及びエンジン始動時に多量に発生する $\text{H}_2\text{O}$ を、二次空気を導入して高効率で浄化できる排ガス浄化方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、モノリス担体上に三元性能を有する少なくとも1層からなる第1触媒層と、該第1触媒層の表面に炭化水素浄化能を有する第2触媒層を設けてなることを特徴とする排ガス浄化用触媒が提供される。本発明の排ガス浄化用触媒においては、三元性能を有する第1触媒層に少なくともRhが含まれ、かつ、炭化水素浄化能を有する第2触媒層にPtかPdの一方が含まれていることが好ましい。また、モノリス担体としては、耐熱性無機質からなり、ハニカム構造を有する通電発熱型ヒーター（ハニカムヒーター）が好ましい。

【0009】更に、本発明によれば、モノリス担体上に三元性能を有する少なくとも1層からなる第1触媒層と、該第1触媒層の表面に炭化水素浄化能を有する第2触媒層を設けてなる排ガス浄化用触媒の前方（排ガス上流側）より、エンジン始動時排ガスに二次空気を導入することを特徴とする排ガス浄化方法が提供される。本発明の排ガス浄化方法においては、エンジン始動時に二次空気を導入することにより燃料リーン側の雰囲気にすることが好ましく、また、二次空気導入とともに前記ハニカムヒーターを通電加熱することが好ましい。

【0010】

【作用】本発明の排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法は上記のように構成され、炭化水素が多量に発生するエンジン始動時（コールドスタート時）においては、主に外層たる炭化水素浄化能を有する第2触媒層が作用し、触媒の前方（排ガス上流側）より二次空気を導入して空燃比をリーン側にすることによって、 $\text{H}_2\text{O}$ を高効率で浄化でき、一方、暖機後の定常運転時においては、主に内層の三元性能を有する第1触媒層が有効に作用して、好適に三元性能を発現する。また、反応熱による暖機性の向上によって触媒の活性が高まり、更なる浄化能の向上が果たされる。

【0011】以下、本発明について更に詳細に説明する。本発明において、三元性能を有する第1触媒層は1

層又は複数層からなり、少なくともRhを含有することが好ましい。Rhの含有量は1～15wt%（モノリス担体体積）であることが、触媒の耐久性、 $\text{NO}_x$ 還元除去能などの点で好ましい。Rhは高価な貴金属故、1～5wt%の範囲にすることが特に好ましい。

【0012】Rh以外の触媒金属としては、Pt、Pdの貴金属も任意に使用し得るが、RhとPt、Pdは合金を作り易く失活の原因となるため、互いに分離して配置することが好ましい。例えば、予めRhとPtが別々に基体上に担持された凝集体を触媒層として混層の形で配置するか、又は、Rhを含む基体とPtを含む基体が層状に配置された構成等が好ましい。これらの内、層状に配置する構成が合金化を本質的に完全に防止できるので好ましく、更にRhを含む層を表層側に配置した構成が $\text{NO}_x$ 還元除去能を更に向上させより好ましい。

【0013】三元性能を好適に発現するためには酸素貯蔵能を有する $\text{Ce}_2\text{O}_3$ や $\text{La}_2\text{O}_3$ 等の希土類酸化物を添加することが好ましく、添加量は基体に対し、5～30wt%が三元触媒操作範囲（ウィンドウ）を広げ、また基体の耐熱性を向上させるため好ましい。また、Rh成分は $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 等と固溶体を作り易く失活の原因となるため、Rhと $\text{Ce}_2\text{O}_3$ は分離した形で触媒層に含有されることが好ましい。更に、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 等は、 $\text{ZrO}_2$ と複合酸化物を形成させることが、酸素貯蔵能を更に向上させより好ましい。

【0014】この三元性能を有する第1触媒層の基体はアルミナ及び/又はジルコニアを主成分とすることが好ましい。アルミナは通常活性アルミナと呼ばれる比表面積 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上のものが好適に使用でき、特に $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上のものが貴金属の分散性を向上させ、低温着火性能を向上させるので好ましい。一方、Rhは活性アルミナに担持しても充分その性能を発揮できるが、活性アルミナと比較的強い相互作用を持ち、リーン側で固溶して失活の原因となるため $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下のアルミナがジルコニアに担持されることが特に好ましい。第1触媒層における貴金属の総担持量は $20\sim 80\text{g}/\text{ft}^3$ の範囲とすることが触媒性能、コストの点で好ましく、また、第1触媒層の膜厚は $20\sim 50\mu\text{m}$ が性能及び膜付着性の点で好ましい。更に、必要に応じて、Ni、Co、Fe、Cu等の遷移金属も基体に対し1～10wt%添加すると、種々の助触媒作用を発現し好ましい。

【0015】次に、炭化水素浄化能を有する第2触媒層について説明する。炭化水素浄化能を有する第2触媒層も1層又は複数層からなり、少なくともPtかPdの一方を含むことが好ましい。Pt又はPd、あるいはこれらの両者を $5\sim 50\text{g}/\text{ft}^3$ 含有することがコールドスタート時の $\text{H}_2\text{C}$ や $\text{CO}$ を浄化するのに好適である。含有量が $5\text{g}/\text{ft}^3$ 未満の場合には浄化能不足であり、

50℃より下を越えると定常運転時のO<sub>2</sub>のNiへの選択的除去が妨害され、その貴金属はコストが高くなるので好ましくない。最も好ましい成分は1目であり、2目は低温着火性と安価である特徴を持つ。また、必要に応じてRhを添加することができるが、この場合Rhは1～50μmの範囲に極力抑えることが好ましい。Rhを添加する場合、前述の通り、PtやPdの合金化を防止するため、種々の対策を施すことが好ましい。

【0016】第2触媒層に用いる基体としては、活性アルミナが好ましい。また、必要に応じてゼオライトを添加することができる。ゼオライトはコールドスタート時、HCを選択的に吸着し、暖機とともに放出するので、HCの浄化能を向上させる。ゼオライトの添加量は活性アルミナに対し、5～50wt%の範囲で添加することができ、組成としてはSi/Al比40以上が耐熱性の点で好ましい。

【0017】酸素貯蔵能を有するCeO<sub>2</sub>やLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の希土類酸化物は特に必要としないが、定常運転時の触媒性能の点で基体に対し5～30wt%添加することが好ましい。炭化水素浄化能を有する第2触媒層の膜厚は2～20μmで三元性能を有する第1触媒層より薄くすることが重要である。膜厚が2μm未満では所望のHC浄化能を示さず、また20μmを越えると第2触媒層で支配的に三元反応が進行し始めるので、内層の三元性能を有する第1触媒層が有効に作用しない。更に、必要に応じて、Zr、Ni、Co、Fe、Cu、Re等の遷移金属も助触媒として添加し得る。本排ガス浄化用触媒の貴金属の総担持量は30～130g/Li<sup>1</sup>の範囲にすることがコスト、性能の点で好ましい。

【0018】本発明の排ガス浄化用触媒は、コンバーターや通電発熱型ヒーター等過酷な条件で使用されるので、モノリス担体としては、耐熱性無機質からなり、ハニカム構造を有するものが好ましい。また、通電発熱型ヒーターは、急峻に触媒温度を上昇でき、コールドスタート時の浄化を最大限に活用できるので本触媒を用いるのに特に好適である。通電発熱型ヒーターとしては、従来から用いられているファイバー型ヒーターも使用できるが、粉末冶金法からなるヒーターの方が、機械的強度やテレスコープの問題がなく信頼性に富むことから好ましい。

【0019】モノリス担体の構成材料としては、コーデ・エライトや通電により発熱する金属質のハニカム構造体が好適に用いられ、通電により発熱する金属質ハニカム構造体が機械的強度が高いため特に好ましい。金属質の場合、例えばステンレス鋼やFe-Cr-Al、Fe-Cr、Fe-Al、Fe-Ni、W-Cr、Ni-Cr等の組成を有する材料からなるものが挙げられる。上記のうち、Fe-Cr-Al、Fe-Cr、Fe-Alが耐熱性、耐酸化性、耐食性に優れ、かつ安価で好ましい。ハニカム構造体は、多孔質であっても非多孔質であ

ってもよいが、多孔質のハニカム構造体が触媒層との密着性が強、熱膨張差による触媒の剥離が生ずることが少ないことから好ましい。

【0020】次に、ハニカム構造体となるモノリス担体のうち金属質ハニカム構造体の製造方法を説明する。まず、所望の組成となるように、例えばFe粉末、Al粉末、Cr粉末、又はこれらの合金粉末などにより金属粉末原料を調製する。次いで、このように調製された金属粉末原料と、メチルセルロース、ポリビニルアルコール等の有機バインダー、水を混合した後、この混合物を所望のハニカム形状に押出成形する。

【0021】次に、押出成形されたハニカム成形体を、非酸化雰囲気下1000～1450℃で焼成する。ここで、水素を含む非酸化雰囲気下において焼成を行うと、有機バインダーがFe等を触媒にして分解除去し、良好な焼結体（ハニカム構造体）が得られ好ましい。焼成温度が1000℃未満の場合、成形体が焼結せず、焼成温度が1450℃を越えると得られる焼結体が変形するため好ましくない。なお、望ましくは、得られた構造体の隔壁及び機構の表面を耐熱性金属酸化物で被覆する。

【0022】得られたハニカム構造体は、後述する電極間に、各種の態様により抵抗調節機構を設けることが好ましい。ハニカム構造体に設ける抵抗調節機構としては、例えば①スリットを種々の方向、位置、長さで設けること、②貫通軸方向の隔壁長さを変化させること、③ハニカム構造体の隔壁の厚さ（壁厚）を変化させるか、又は貫通孔のセル密度を変化させること、及び④ハニカム構造体の隔壁にスリットを設けること、等が好ましいものとして挙げられる。このうち、発熱部分を簡易に調節できる方法として、①のスリットの形成が特に好ましい。

【0023】上記のようにして得られた金属質ハニカム構造体は、通常その外周部の隔壁または内部に、ろう付け、溶接などの手段によって電極を設けることにより、ハニカム型のヒーターが作製される。なお、ここでいう電極とは、当該ヒーターに電圧をかけるための端子の総称を意味する。

【0024】このヒーターは、全体としてその抵抗値が0.001Ω～0.5Ωの範囲となるように形成することが好ましい。ハニカム構造体のハニカム形状としては特に限定されないが、具体的には、例えば6～1500セル/インチ<sup>2</sup>（c.p.i.）（0.9～23セル/cm<sup>2</sup>）の範囲のセル密度を有するように形成することが好ましい。また、隔壁の厚さは50～2000μmの範囲が好ましい。

【0025】また、上記したようにハニカム構造体は多孔質であっても非多孔質でもよいその気孔率は制限されないが、0～50%、好ましくは5～25%の範囲とすることが強度特性、耐酸化性、耐食性、及び触媒層との密着性の点から好ましい。なお、本発明においてハニカ

二層構造とは、隔壁により仕切られた多数の貫通孔を有する二層構造をいい、例えば貫通孔の断面形状として円形、四角形、多角形、三角形、五角形等、各種の任意な形状で使用できる。

【0026】次に、三元性能を有する第1触媒層の調製法について説明する。まず、含浸法、共沈法等を利用して活性アルミナからなる基体に予めCe等の希土類元素の水溶液を酸化物換算で3～10wt%添加して、500～950℃の温度で焼成し、活性アルミナ・希土類金属酸化物の複合酸化物を得る。これにより後の工程で担持する貴金属が均一分散した形で得られる。ついで、酸やアミン等の解膠剤の共存下で湿式法にて複合酸化物を解砕し、必要に応じて希土類金属を酸化物の形態で添加し、更にRh、Pd、Pt等の貴金属の水溶液を添加して所望の担持スラリーを得る。これをモノリス担体に被覆担持し、乾燥工程を経て、500～950℃の温度で焼成して、三元性能を有する第1触媒層を得る。

【0027】また、前述の担持スラリーを、そのまま乾燥し、500～950℃の温度で仮焼して貴金属が基体に予め固定された複合酸化物を得、これを再び解膠剤とともに湿式法にて解砕し、これを担持スラリーとしてモノリス担体に被覆することも可能である。この場合、貴金属と基体は適切な相互作用を持つので、特に耐久性の点で好ましい。なお、複層構造にする場合は、前述の2通りの方法を応用してモノリス担体に被覆するが、この場合、途中の焼成工程は必ずしも必要ではない。

【0028】三元性能を有する第1触媒層の最外層（最表層）は、Rh成分を主体とする層を配置する場合も同様に前述の方法を応用してモノリス担体に被覆することができるが、耐久性の点より、基体として比表面積50m<sup>2</sup>/g以下のアルミナ又はジルコニアに担持されることが好ましく、また、CeO<sub>2</sub>等の希土類酸化物との直接的な接触は好ましくないことから、活性アルミナ、比表面積50m<sup>2</sup>/g以下のアルミナ、ジルコニア等を所望の配合比で湿式法にて解砕し、これに、Rhの金属塩水溶液と必要に応じてCeO<sub>2</sub>の粉末を添加し、これを担持スラリーとしてモノリス担体に被覆することができる。また、この場合も前記と同様に、担持スラリーをそのまま乾燥し、500～950℃の温度で仮焼してRhが基体に予め固定化された複合酸化物を得、これを再び湿式法にて解砕し、担持スラリーとすることができる。

【0029】更に、最も好ましい例としては、比表面積50m<sup>2</sup>/g以下のアルミナ又はジルコニア、あるいはこれらの複合酸化物にRhをあらかじめ固定担持し、これを最表層に担持する、あるいはこれに活性アルミナ・希土類複合酸化物・希土類酸化物で添加してもよいを必要量添加して担持スラリーを得ることもできる。これによりRhの耐熱性は飛躍的に向上し、Ceや他のPt、Pdとの接触も実質的に防げるのでRhの耐熱性が向上して最も好ましい。

【0030】次に、炭化水素浄化能を有する第2触媒層の調製法であるが、この場合も、PtやPdを主成分とする以外には三元性能を有する第1触媒層と同様の調製法を用いて調製する。また、本触媒は、実質的にPtやPdが触媒最表層に濃縮されて分布していることが重要であり、第1触媒層上に貴金属を含まない基体を被覆した後、あるいは第1触媒層に直接PtやPdを吸着法や含浸法によって添加して、PtやPdを触媒最表層に配置することができる。

【0031】次に、上記排ガス浄化用触媒を用いた排ガス浄化方法について説明する。本触媒は、コールドスタート時、HCの浄化能を最大限に発揮するために、エンジン始動時に本触媒の前方より三元空気を導入する必要がある。すなわち、エンジン始動時における過度のリーク側ではHCやCOを浄化できず、またその反応熱による更なる暖機性向上に結びつかないからである。

【0032】二次空気の導入位置は、エンジン排ガス排気孔から本触媒の間であればどこでもよく特に制限されないが、排気孔付近に導入する方が、排気ガスと二次空気の混合が良くなり特に好ましい。三元空気の導入量は、エンジンの排気量に依存するが、一般に50～300l/minである。この時の空燃比は、ストイキオ近傍からリーク側（λ=0.9～1.5程度）にする。特にλ=1.0～1.3程度のリーク側にするのがHC浄化能を向上させ好ましい。三元空気の導入時期は、エンジンクランク後から一般にセンサーが作動するまでの時期であり、概ね60秒以内である。

【0033】コールドスタート時の浄化能を最大限に発揮させるためには、本触媒を通電発熱型ヒーターに用いることが最も好ましく、エンジンクランク後に通電と二次空気の導入を開始し、概ね60秒以内にそれぞれ通電、供給を停止する。これにより、通常の三元触媒が担持している場合よりHCやCOの浄化能が高くなり、その反応熱を最大限に利用し得るので、ヒーターへの消費電力が大幅に低減でき、また、暖機後の定常運転でも好適に三元性能を示すので、その効果は絶大である。なお、通電に関しては、エンジンクランク前（例えば30秒以内）に実施しても、好適な浄化性能を得ることができる。

【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。

【0035】ハニカムヒーターの調製（純粋な粉末、純Cr粉末、Fe=5.0wt%Al合金粉末、Fe=2.0wt%Cr粉末、Fe=7.5wt%Si粉末をFe=2.0Cr=5Al=1Si=0.05B（重量%）の組成になるような原料を配合し、これに有機バインダー（メチルセルロース）と酸化防止剤（オレイン酸）、水を添加して坯土を調製し、四角セルよりなるハニカムを押出成形し、

乾燥後 $H_2$ 雰囲気下 $1350^\circ C$ で焼成し、膜厚 $4\mu m$ 、貫通孔数 $400\text{cpd}$ のハニカム構造体を得た。

【0036】上記方法により得られた外径 $90\text{mm}$ 、長さ $40\text{mm}$ のハニカム構造体に対して、図1に示すように、その外側面10上に24所電極11をセットした。また、図に示すように、 $70\text{mm}$ の長さのスリット12を貫通孔の軸方向に6ヶ所設け(両端のスリット長さは $50\text{mm}$ )、かつスリット12間のセル数が7個(約 $10\text{mm}$ )となるように形成した。更に、スリット12の外周部13には耐熱性の $ZrO_2$ からなる無機接着剤を充填して絶縁部とし、ハニカムヒーター14を作製した。

#### 【0037】「触媒の調製」

##### (1) 方法A

市販の $\gamma-Al_2O_3$  (BET比表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ )に硝酸セリウム水溶液をセリア換算で $6\text{wt}\%$ になるよう含浸担持し、 $600^\circ C$ で3時間で仮焼して、アルミナ-セリア複合酸化物を得る。得られたアルミナ-セリア複合酸化物を湿式法にて解砕し、これにセリア粉末を $\gamma-Al_2O_3$ に対し $24\text{wt}\%$ 添加し、更に単一の貴金属と適度な酢酸を添加して担持スラリーを得、これをハニカムヒーターに被覆担持し、乾燥後 $550^\circ C$ で3時間焼成し触媒を得る。

##### 【0038】(2) 方法B

方法Aで得られた担持スラリーを $100^\circ C$ で15時間乾燥し、 $550^\circ C$ で3時間焼成して貴金属が予めアルミナ-セリア複合酸化物に固定化された貴金属-アルミナ-セリア複合酸化物を得る。更に適度な酢酸を添加し、湿式法にて解砕して担持スラリーを得、これをハニカムヒーターに被覆担持し、乾燥後 $550^\circ C$ で3時間焼成し触媒を得る。貴金属の水溶液は各々ジニトロジアミン白金、硝酸パラジウム、硝酸ロジウムを用いる。

##### 【0039】(3) 方法C

方法Bで得られた貴金属の種類の異なる担持スラリー2種を混ぜて新たな担持スラリーを得、方法Aと同じ方法にてハニカムヒーターに触媒を被覆担持する。

##### 【0040】(4) 方法D

市販の部分安定化 $ZrO_2$ 粉( $Y_2O_3$ 3mol%含有、BET比表面積 $16\text{m}^2/\text{g}$ )に硝酸ロジウム水溶液を用いて $ZrO_2$ にRhを含浸し、 $100^\circ C$ で15時間乾燥後、 $550^\circ C$ で3時間仮焼してRh含有 $ZrO_2$ 粉を得る。これに適度な酢酸と、 $\gamma-Al_2O_3$ 粉(50部)を添加し、湿式法にて解砕して担持スラリーを得。以下方法Aと同じ方法にてハニカムヒーターに触媒を被覆担持する。

##### 【0041】(5) 方法E

方法Dで得られた触媒に硝酸パラジウム水溶液を含浸し、更に乾燥、焼成( $550^\circ C$ で3時間)して触媒表層にPdが濃縮された触媒を得る。

##### 【0042】(6) 方法F

方法Aと同じの方法にてPtとRhを同時に添加した担持スラリーを得る。得られた触媒はPtとRhが触媒層内に均一に混在している。

##### 【0043】(7) 市販三元触媒

2種の市販三元触媒を購入し( $6\text{ml}$ 、 $400\text{cpd}$ 、ニード・オライト担体)、ハニカムヒーターと同一の体積になるよう切断加工した。

【0044】上記、方法A～Fを単独又は組み合わせ、あるいは市販の三元触媒を切断加工して、以下の実施例及び比較例の触媒を調製した。

【0045】(実施例1) 方法Cにより、膜厚 $30\mu m$ 、Pt含有量 $35\text{g}/\text{ft}^2$ 、Rh含有量 $5\text{g}/\text{ft}^2$ の触媒層をハニカムヒーターに被覆担持し、次いで、この触媒層の表面に、方法Bにより、膜厚 $10\mu m$ 、Pd含有量 $20\text{g}/\text{ft}^2$ の触媒層を被覆担持した。

【0046】(実施例2) 方法Bにより、膜厚 $20\mu m$ 、Pt含有量 $35\text{g}/\text{ft}^2$ の触媒層をハニカムヒーターに被覆担持し、次いで、この触媒層の表面に、同じく方法Bにより、膜厚 $10\mu m$ 、Rh含有量 $5\text{g}/\text{ft}^2$ の触媒層を被覆担持し、更に、この触媒層の表面に、同じく方法Bにより、膜厚 $10\mu m$ 、Pd含有量 $20\text{g}/\text{ft}^2$ の触媒層を被覆担持した。

【0047】(実施例3) 方法Bにより、膜厚 $10\mu m$ 、Rh含有量 $5\text{g}/\text{ft}^2$ の触媒層をハニカムヒーターに被覆担持し、次いで、この触媒層の表面に、同じく方法Bにより、膜厚 $20\mu m$ 、Pt含有量 $35\text{g}/\text{ft}^2$ の触媒層を被覆担持し、更に、この触媒層の表面に、同じく方法Bにより、膜厚 $10\mu m$ 、Pd含有量 $20\text{g}/\text{ft}^2$ の触媒層を被覆担持した。

【0048】(実施例4) 方法Bにより、膜厚 $20\mu m$ 、Pt含有量 $35\text{g}/\text{ft}^2$ の触媒層をハニカムヒーターに被覆担持し、次いで、この触媒層の表面に、同じく方法Bにより、膜厚 $10\mu m$ 、Rh含有量 $5\text{g}/\text{ft}^2$ の触媒層を被覆担持し、更に、この触媒層の表面に、同じく方法Bにより、膜厚 $10\mu m$ 、Pd含有量 $10\text{g}/\text{ft}^2$ の触媒層を被覆担持した。

【0049】(実施例5) 方法Aにより、膜厚 $20\mu m$ 、Pt含有量 $35\text{g}/\text{ft}^2$ の触媒層をハニカムヒーターに被覆担持し、次いで、この触媒層の表面に、同じく方法Aにより、膜厚 $10\mu m$ 、Rh含有量 $5\text{g}/\text{ft}^2$ の触媒層を被覆担持し、更に、この触媒層の表面に、同じく方法Aにより、膜厚 $10\mu m$ 、Pd含有量 $20\text{g}/\text{ft}^2$ の触媒層を被覆担持した。

【0050】(実施例6) 方法Dにより、膜厚 $10\mu m$ 、Pt含有量 $35\text{g}/\text{ft}^2$ の触媒層をハニカムヒーターに被覆担持し、次いで、この触媒層の表面に、方法Dにより、膜厚 $10\mu m$ 、Rh含有量 $5\text{g}/\text{ft}^2$ の触媒層を被覆担持し、更に、この触媒層の表面に、方法Bにより、膜厚 $10\mu m$ 、Pd含有量 $20\text{g}/\text{ft}^2$ の触媒層を被覆担持した。

【0051】（実施例7）方法Cにより、膜厚40 $\mu$ m、Pt含有量35g/f<sup>2</sup>、Rh含有量5g/f<sup>2</sup>の触媒層をハニカムヒーターに被覆担持し、更に、方法Bにより、この触媒層表面に10 $\mu$ m程度の厚さで20g/f<sup>2</sup>のPdを含浸した。

【0052】（比較例1）方法Dにより、膜厚40 $\mu$ m、Pt及びRhの総含有量40g/f<sup>2</sup>、Pt/Rh=5/1の触媒層をハニカムヒーターに被覆担持した。

【0053】（比較例2）6ml/400ccpiのコーディエライト担体に、基体が活性アルミナセリア複合酸化物からなる、膜厚40 $\mu$ m、Pt及びRhの総含有量40g/f<sup>2</sup>、Pt/Rh=5/1の触媒層が被覆担持された市販の三元触媒を、実施例のハニカムヒーターと同一の体積になるように切断加工した。なお、PtとRhとは、比較例1同様、触媒層内に均一に混在している。

【0054】（比較例3）6ml/400ccpiのコーディエライト担体に、基体が活性アルミナセリア複合酸化物からなる、膜厚30 $\mu$ m、Pt含有量40g/f<sup>2</sup>の触媒層が被覆担持され、更に、この触媒層の表面に、同じく基体が活性アルミナセリア複合酸化物から\*

\*なる、膜厚10 $\mu$ m、Rh含有量5g/f<sup>2</sup>の触媒層が被覆担持された市販の三元触媒を、実施例のハニカムヒーターと同一の体積になるように切断加工した。

#### 【0055】（評価方法）

##### (1) 触媒の耐久試験

実エンジンの排ガスを用いて、上記実施例及び比較例から得られた触媒の長期寿命を推定するために、触媒温度が750℃になるようにセットし、燃料カットモードを取り入れて合計100時間エンジンクした。

【0056】(2) 触媒のコールドスタート時の特性評価  
上記耐久試験後のサンプルを用い、エンジン始動時の排ガス浄化特性を評価した（FTPにおけるBag1Aテスト）。サンプルはエンジン排気孔から200mmの位置にセットし、通電中のヒーター温度が450℃になるようにオン・オフ制御で60秒間通電した。また、二次空気はエンジン排気孔から100mmの位置でエンジン始動後40秒間、200l/minで導入し、 $\lambda=1.0\sim1.3$ の雰囲気を保持するようにした。なお、ヒーターを通电加熱しない場合における排ガス浄化特性も合わせて評価した。得られた結果を表1に示す。

#### 【0057】

【表1】

		Eg1Aエミッション(g)					
		通電加熱なし			通電加熱あり		
		CO	H C	NO	CO	H C	NO
実 施 例	1	16	1.2	1.4	7.5	0.5	1.3
	2	15	1.2	1.3	8.0	0.4	1.1
	3	17	1.2	1.3	8.0	0.4	1.1
	4	17	1.3	1.4	8.5	0.5	1.2
	5	16	1.3	1.5	7.5	0.4	1.2
	6	14	1.2	1.2	7.0	0.3	1.1
	7	18	1.4	1.4	8.5	0.6	1.3
比 較 例	1	22	1.6	1.3	10.5	0.8	1.1
	2	13	1.7	1.4	—	—	—
	3	20	1.6	1.2	—	—	—

【0058】表1より、本実施例のサンプルは、比較例のものよりCO、H Cのエミッション値が低く、排ガスの浄化能に優れることがわかる。特に通電加熱ありの場合、実施例のサンプルは炭化水素浄化能を有する第2触媒層を配置しているためH Cの浄化能が高い。また、二次空気を導入した場合（ヒーターは通電加熱せず）の性能より、マニホールド用ヒーター（マニホーター）

としての性能が推定できると、実施例のものはいずれも浄化効率が高い。二次空気を導入しない場合のエミッション値は、実施例、比較例ともにH C 1.8g、CO 2.5g、NO、1.4gであり、二次空気が導入されたことによって、はじめて実施例の如く効果が発現する。なお、耐久後のサンプルを切り出して、合成ガスからなるエンジン模擬ガスを用い、触媒の着火性能（リーン側とストイ



13

キオの2点)と定常特性を評価したところ、実施例のサンプルと比較例のサンプルに比べ優れた三元性能(低温活性、400℃における高浄化率)を示すことが確認でき、暖機後の定常運転にも好適に作用することが確認できた。

【0059】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法によれば、炭化水素(HC)が多量に発生するエンジン始動時(コールドスタート時)に二次空気を導入してHCを最も効率よく浄化できる燃料リーン側にするることにより、HCを高効率で浄化できる。また、この時発生する反応熱により暖機特性

14

が向上し、特に通電発熱型ヒーターを用いる場合は、その反応熱を最大限に利用し得るため、ヒーターへの消費電力が大幅に低減できる。更に、暖機後の定常運転においても好適に三元性能を発現する。

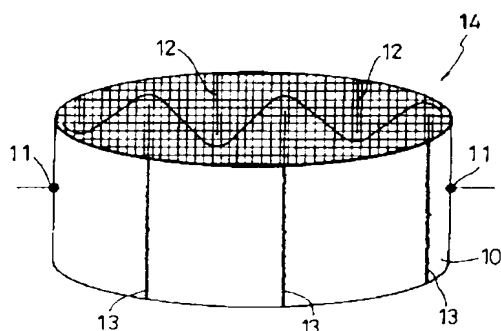
【図面の簡単な説明】

【図1】ハニカムヒーターの一例を示す説明図である。

【符号の説明】

- 10 外側面
- 11 電極
- 12 スリット
- 13 スリットの外周部
- 14 ハニカムヒーター

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
F 0 1 N	3/22	3 2 1 P		
	3/28	3 0 1 P		
(72)発明者 山梨 文徳			(72)発明者 近藤 智治	
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内			岐阜県土岐市泉西窪町4丁目43番地	
(72)発明者 柴田 勝弘			(72)発明者 鈴木 純一	
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内			三重県桑名市大字小貝須字柳原351番地の13	
(72)発明者 安部 文夫			(72)発明者 野田 直美	
愛知県半田市相賀町1番地の29			愛知県一宮市大和町馬引字郷裏13番地	